

Ю. С. ШИДЛОВСКАЯ-ОВЧИННИКОВА

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 18 III 1953)

Основная роль в процессах миграции железа в земной коре принадлежит воде (¹⁻²). Железо в природных водах содержится в виде самых разнообразных соединений, находящихся между собой в динамическом равновесии. Наряду с ионным железом Fe^{2+} и Fe^{3+} в природных водах могут присутствовать золи как неорганических, так и органических соединений железа, сложные содержащие железо комплексы и взвеси различных содержащих железо минералов. Однако существующие методы анализа дают возможность достаточно надежно определить только общее содержание железа в природных водах.

За последние 20 лет появились работы (³⁻⁵), в которых авторы стремились разработать методику отдельного определения форм железа. Но все предложенные ими методы дают условные результаты, так как при работе по ним происходит смещение равновесия между формами железа, почему полученные данные плохо отражают естественное состояние водоема.

При разработке методики отдельного определения содержания различных форм железа в природных водах мы пользовались следующей предложенной нами схемой классификации соединений железа:

$$Fe_{\text{общ}} = \underbrace{(Fe^{3+} + Fe^{2+})}_{\text{железо растворимое}} + Fe_{\text{связ}} + Fe_{\text{взвеш}}$$

Необходимым условием для проведения анализов на содержание различных форм железа в природных водах является предварительная стабилизация воды, имеющая своей целью консервацию находящихся в воде малоустойчивых соединений железа и сохранение существующего между ними динамического равновесия. Для этой цели нами был предложен (⁶) ацетатный буферный раствор, представляющий собой смесь равных объемов 1,0 *N* раствора уксуснокислого натрия и 5,5 *N* раствора уксусной кислоты; к 100 мл природной воды для ее стабилизации добавлялось 3—5 мл ацетатного буферного раствора, что обеспечивало, вне зависимости от первоначальных свойств воды, умеренную ее кислотность ($pH = 4$).

Требования, предъявляемые к реактивам, используемым для колориметрического отдельного определения форм железа, сводятся к следующему: реактивы должны быть специфичными, чувствительными и применимыми в условиях кислотности природных вод (pH от 4 до 8) во избежание смещения равновесия между различными формами железа. Родановый метод (⁷), требующий при работе сильного под-

кисления воды (до $pH \sim 1$), не удовлетворяет последнему условию и потому не может быть использован для отдельного определения различных форм железа.

Для определения ионного железа нами были выбраны реактивы: для Fe^{3+} сульфосалициловая кислота (8), а для Fe^{2+} α, α' -дипиридил (9), как полностью удовлетворяющие вышеуказанным требованиям. При $pH = 4$ первый реактив образует с Fe^{3+} устойчивый комплекс (10) красно-фиолетового цвета, а второй реактив образует с Fe^{2+} еще более устойчивый комплекс интенсивно красного цвета; чувствительность (минимально открываемое количество железа) составляла при нашей работе, соответственно, 1 $\gamma/10$ мл и 0,5 $\gamma/10$ мл.

Окраска ферродипиридилового комплекса практически не меняется при хранении раствора в течение 1 мес. (6). Это делает возможным приготовление походной колориметрической шкалы из стандартных растворов закисного железа с добавлением к ним раствора α, α' -дипиридила.

До настоящего времени не существовало достаточно надежного и удобного способа определения в природных водах железа, связанного с сложные органические комплексы и существующего в воде в виде неорганических и сложных органических зольей. Нами был разработан метод «мокрого сжигания» для перевода связанного железа в ионное, который, как показали наши опыты, дает 100% разрушение стойких содержащих железо комплексов и зольей.

«Мокрое сжигание» осуществлялось нами длительным кипячением сильно подкисленной воды, к которой был перед тем добавлен сильный окислитель — 0,1 N раствор $KMnO_4$; при этом связанное железо превращалось в ионное Fe^{3+} и после восстановления его до Fe^{2+} и нейтрализации среды до $pH = 4$ определялось колориметрически с α, α' -дипиридилом.

Таблица 1

Количественное определение содержания различных соединений железа в природных водах

Образцы воды	Цветность воды в $^\circ$ платино-ко-балл. шкалы	Содержание железа в мг/л					Окисляемость в мг O_2/l	pH	
		Fe _{раств}			Fe _{связ} ($Fe_{раств} - Fe_{ион}$)	Fe _{взвеш.} ($Fe_{общ} - Fe_{раств}$)			Fe _{общ}
		Fe _{ион}							
		Fe ²⁺	Fe ³⁺						
Водопроводная	12	0,02	0,0	0,0	—	0,0	2,8	7,05	
То же законсервированная . .	12	0,02	0,0	0,0	—	0,0	—	4,0	
Речная	60	0,0	0,0	0,06	0,97	1,03	12,2	7,3	
Речная	53	0,0	0,0	0,19	0,15	0,34	8,3	7,3	
То же законсервированная *	38	0,06	0,0	0,13	0,14	0,33	—	4,0	
Из водохранилища 1 III 1951 .	42	0,0	0,0	0,08	3,6	3,9	—	7,0	
Из водохранилища 27 III 1951	40	0,0	0,0	0,09	1,7	1,8	—	6,8	
Болотная	600	0,03	0,0	1,17	0,3	1,5	78,1	6,3	
То же законсервированная . .	550	0,4	0,0	1,27	0,0	1,6	—	3,9	
Болотная	130	0,15	0,4	0,32	0,1	0,97	19,6	6,7	
То же законсервированная . .	106	0,32	0,25	0,30	0,03	0,90	—	4,0	
Минеральная из Сальск. округа	400	0,25	1,0	1,0	—	2,25	—	8,5	

* Консервирование производилось добавлением ацетатного буферного раствора при взятии пробы. Анализ производился в лаборатории через 2—5 суток после взятия пробы.

ПОПРАВКА

На стр. 616, строки 4—5 снизу, в 1-й графе следует читать: «Минеральная из Сальского района»

Методом «мокрого сжигания» определялось как общее, так и растворенное железо. Для определения растворенного железа использовалась порция воды, отсифонированной из поверхностного слоя толщиной не более 8 см и отстаивавшейся перед тем в течение суток. Опытная проверка показала, что освобожденная таким образом от взвесей вода по своему составу отвечает пробе воды, профильтрованной через мембранный фильтр № 2.

Разработанная методика количественного определения различных форм железа в природных водах была проверена нами проведением по ней ряда анализов речных и болотных вод, результаты которых сведены в табл. 1.

Колориметрические определения производились визуально, методом шкалы, в объеме 10 мл в плоскодонных пробирках бесцветного стекла с притертыми пробками. В окрашенных водах колориметрические определения производились с компенсацией их цветности в очень простом компараторе нашей конструкции (6).

В результате проведенных анализов выяснилось, что разработанная методика достаточно точна, проста и потому может быть использована при гидрохимических полевых обследованиях.

Отдельными опытами нами было установлено, что окрашенная вода, имевшая цветность 500°, удерживала в растворе 25 мг Fe/л в течение месяца. В природных водах, имевших цветность 400 и 600° (см. табл. 1), обнаружено только, соответственно, 2,25 и 1,5 мг Fe/л; следовательно, болотные воды являются сильно недосыщенными в отношении содержания в них растворенного железа. Это последнее заключение проливает свет на роль гуминовых вод в осуществлении процессов миграции железа в природе.

Московский инженерно-строительный институт
им. В. В. Куйбышева

Поступило
17 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Ферсман, *Геохимия*, 2, 1933, стр. 325. ² А. А. Сауков, *Геохимия*, 1950, стр. 327. ³ Ц. А. Коган, Ф. М. Боришанская, *Сборн. работ Ин-та соц. здравоохран. и гигиены НКЗ БССР*, в. 2, 1940, стр. 66—69. ⁴ Л. И. Безель, *Зав. лаб.*, 14, № 7, 799 (1948). ⁵ L. Sooper, *Proc. Roy. Soc. London, ser. B*, 118, 419 (1935). ⁶ Ю. С. Шидловская, *Разработка методов количественного определения содержания различных соединений железа в природных пресных водах*, Кандидатская дисс., 1952. ⁷ Стандартные методы химических и бактериологических исследований воды, 1940, стр. 111. ⁸ ГОСТ-4011-48, *Вода хозяйственного и питьевого водоснабжения*. ⁹ В. А. Казаринова-Окнина, *Зав. лаб.*, № 10, 1106 (1938). ¹⁰ А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, *Колориметрический анализ*, 1951, стр. 14.